

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/031865 A1

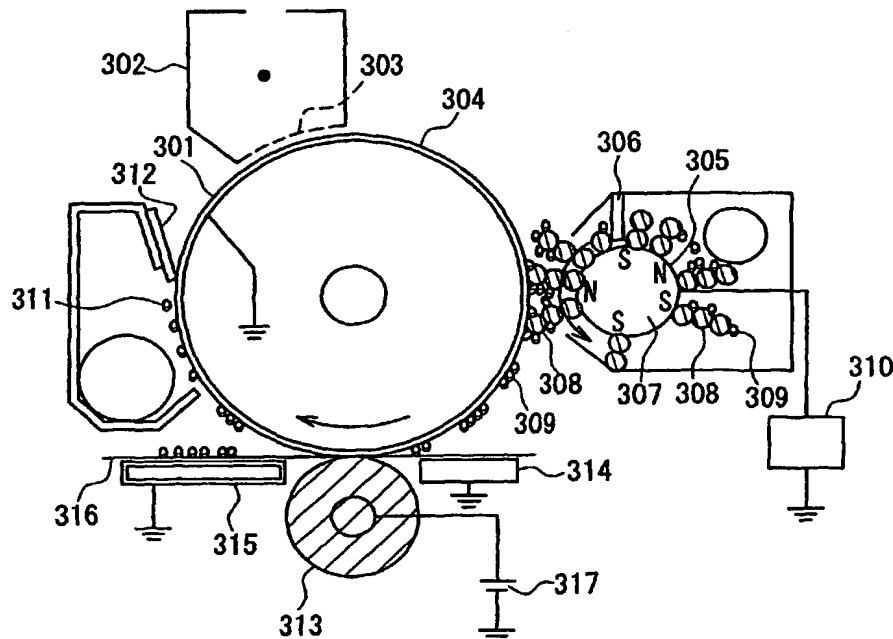
- (51) 国際特許分類: G03G 9/113, 9/08  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012463  
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 30 日 (30.09.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2002-290308 2002 年 10 月 2 日 (02.10.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP). パウダーテック株式会社 (POWDERTECH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒277-8557 千葉県柏市十倉二丁目217番地 Chiba (JP).  
(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 湯浅 安仁

- (YUASA, Yasuhito) [JP/JP]; 〒576-0012 大阪府交野市妙見東3-2-12 Osaka (JP). 梅田 公規 (UMEDA, Kiminori) [JP/JP]; 〒661-0003 兵庫県尼崎市富松町3-4-43-208 Hyogo (JP). 植村 哲也 (UEMURA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒277-0042 千葉県柏市逆井3-14-3 Chiba (JP). 板越 剛 (ITAGOSHI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒270-2203 千葉県松戸市大高台7-32-701 Chiba (JP).  
(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).  
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(54) 発明の名称: 電子写真用キャリア



(57) Abstract: Carrier (308) for electrophotography in which the surface of at least the core is coated with resin containing fluorine modified silicon resin and aminosilane coupling agent so that toner (309) is charged with negative polarity. High-durability, long-life carrier for electrophotography, in which the charging amount does not decrease extremely at high temperature/high humidity nor increase extremely at low temperature/low humidity, deterioration of developer due to stripping of a coating layer is prevented, and deterioration of toner as it is spent is prevented, is thereby provided.

[続葉有]

WO 2004/031865 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 少なくともコア材の表面が樹脂で被覆された電子写真用キャリア(308)であって、被覆樹脂がフッ素変性シリコーン樹脂及びアミノシランカップリング剤を含み、これによりトナー(309)を負極性に帯電させる。これにより、高温高湿下での帯電量の低下や低温低湿下での帯電量の極端な増加がなく、被覆層の剥離による現像剤の劣化を防止し、トナーのスぺント化による劣化も生じない高い耐久性のある寿命の長い電子写真用キャリアを提供する。

## 明 細 書

## 電子写真用キャリア

技術分野

本発明は複写機、レーザプリンタ、普通紙FAX、カラーPPC、カラーレーザプリンタやカラーFAX及びこれらの複合機に用いられる電子写真用キャリアに関する。

5 背景技術

従来、電子写真法においては、感光体や静電記録体上に種々の手段を用いて静電潜像を形成し、この静電潜像にトナーを付着させて、静電潜像を現像する方法が一般的に使用されている。

- この現像に際しては、キャリアと呼ばれる担体粒子をトナー粒子と混合し、両者を相互に摩擦帯電させて、トナーに適正量の正または負の電荷を付与している。キャリアは、一般に表面に被膜層を有するコートキャリアと、表面に被膜層を有しない非コートキャリアとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には、コートキャリアの方が優れている。

- コートキャリアに要求される特性は種々あるが、トナーに適度な帯電性（電荷量や電荷分布）を付与すること、トナーの適切な帯電性を長期にわたって維持すること、この為に要求される耐衝撃性、耐磨耗性、スペント化を十分に抑え、そして湿度や温度等の環境変化に対しても、トナーの帯電性を変化させないことが特に重要であり、種々のコートキャリアが提案されている。

- 20 長寿命のコートキャリアを提供する目的で、特開昭61-80163号公報等には、含窒素フッ素化アルキル（メタ）アクリレートとビニル系モノマーとの共重合体や、フッ素化アルキル（メタ）アクリレートと含窒素ビニル系モノマーとの共重合体等の樹脂でキャリア芯材表面をコートする技術が提案されている。また、含窒素アルキル（メタ）アクリ

レートとビニル系モノマーの共重合体およびフッ素化アルキル（メタ）  
アクリレートとビニル系モノマーの共重合体を使用することが特開平 2  
- 2 4 6 7 0 号公報等に提案され、さらに特開平 6 - 1 1 9 0 8 号公報  
等には、イミド結合を有する溶剤可溶性含フッ素重合体が提案されてい  
5 る。これらには、含窒素モノマーとフッ素化モノマーとの共重合体ある  
いはイミド結合を有する溶剤可溶性含フッ素重合体をキャリア芯材表面  
に被膜することにより、比較的長寿命のコートキャリアを得ることが記  
載されているが、これら共重合樹脂を使用した場合、フッ素基が有する  
低表面エネルギーの影響のため、キャリアとの接着界面でのコート樹脂  
10 接着強度が弱く、また、コート剤としての樹脂の強度が不足するため、  
十分な対衝撃性が得られず、長期の使用に耐えうるものではなかった。  
またトナーの帯電を負帯電にするためには、フッ素化モノマーの添加量  
をひくく押さえる必要があり、トナーに十分な帯電を与えつつ、且つ、  
十分な低表面エネルギーをもつ帯電部材を得ることができなかった。こ  
15 のため、長期にわたる使用において、トナー及び外添剤の帯電部材への  
スペント化を十分に抑制することができず、帯電特性が使用時間と共に  
低下し、画像のカブリや濃度ムラを生ずるなどの問題があった。スペン  
ト化とは、粒子間の衝突、摩擦、または、粒子と現像機との衝突、摩擦  
等の機械的な衝突、摩擦による発熱により、帯電部材表面へトナー及び  
20 /又は外添剤、着色材等の強固な付着、あるいは融着化がおこる現象を  
指す。

さらには、特開平 7 - 3 2 5 4 2 6 号公報等には、電子写真用キャリ  
アのコーティング材として従来から用いられている樹脂（アクリル樹脂、  
エポキシ樹脂、スチレン、スチレン-アクリル樹脂あるいはシリコーン  
25 樹脂等）をバインダーあるいはプライマーとして混合、併用することで、  
上記のようなフッ素樹脂の低接着強度をカバーし、長寿命コートキャリ

アを提案されている。

しかし、上記のように、帯電序列上、負極性であるフッ素樹脂と正極性であるバインダー樹脂を混合し、キャリア芯材表面に被覆する場合、それぞれの樹脂が有する融点等の特性の差により、均一な樹脂被覆層が  
5 得られにくく、帯電量の分布がブロードになり、カブリやトナー飛散等の画像欠陥及び転写効率の低下を引き起こす原因となる。

また、フッ素樹脂には、他の樹脂と混合使用した際には樹脂被覆層の最表層に配向する特性があるため、負極性トナーに対し、極端に帯電量が低下してしまう。さらには、長期使用により被覆層の剥離が生じた際  
10 にはフッ素樹脂が先行して剥離し、使用時間とともにバインダー樹脂が表層に現れることで、帯電特性等の変化が大きくなってしまう。

また、比較的低表面エネルギーをもつものとしてシリコン樹脂の被覆層で被覆したキャリアが従来から提案されているが、シリコン樹脂からなる被覆層は、表面エネルギーが比較的低いためにトナーのスペン  
15 ト化は、起きにくいですが、充分ではない上に、低表面エネルギーであること及び高絶縁性であることから、帯電量の立ち上がりが極端に悪く、カブリやトナー飛散等の画像欠陥を生じ易い。

また、攪拌によるキャリア同志の衝突、または現像ボックスとキャリア間の摩擦等によるキャリア表面の被覆樹脂層の剥離、脱落による画像  
20 の劣化（画像濃度不足、画像上カブリ不良等）に対しては、樹脂被覆層の密着性向上のため、シランカップリング剤を用いられることが提案されている（特開昭60-19156号公報）。しかしながら、被覆層の密着性向上はあるものの、種々の環境条件下での帯電量変動により、トナー飛散、画像上のカブリが発生するという問題点を有する。

25 一方、特開昭62-121463号公報では、キャリア芯材とシリコン樹脂との密着性向上のため、シランカップリング剤で処理したキャ

リア芯材の表面に、シリコーン樹脂からなる被覆層を設けたキャリア等も記載されている。しかるに、このものはキャリア最表面に有効なアミノ基を有するアミノシランカップリング剤の成分がないため、負極性トナーに対し、十分な帯電付与能力がなく、耐刷時トナーの飛散が生じ、

5 依然満足のいくものは得られなかった。

さらに、特許第2744790号公報等においては、高湿度雰囲気でのトナーの帯電量の低下を防止し、現像剤の耐久性の改良を目的とし、成分を限定したトナーとの組み合わせにおいて、アミノシランカップリング剤を含有したシリコーン樹脂で被覆されたキャリアが提案されている。しかしながら、トナー成分の限定及びアミノシランカップリング剤の効果により、ライフでの帯電量低下は改良できるものの、トナーのス

10 ペント化は、起きにくい、が、十分なものではなかった。

近年、特開平5-134467号公報に挙げられるような、アミノシランカップリング剤を含有した樹脂層において、2層コートし、中間層

15 と最外層の樹脂の成分または添加剤を変更したものがある。

さらに、特開平5-204189号公報には、シリコーン樹脂層の厚さ方向に対しシランカップリング剤等について、濃度勾配をつけることを特徴とするキャリアが記載されている。これらのキャリアは、キャリア樹脂層中のそれぞれの構成成分が均一でないため、特にシリコーン樹脂コートキャリアにおいて放置における経時変化が生じ、樹脂層中の最外層と中間層の硬化にズレが生じ、製造時に当初のトナーとの帯電特性と経時させた後におけるトナーとの帯電特性において大きな差が生じたり、また、導電性物質を添加したりしたものにおいては、高湿時、帯電量が低下し、さらに、耐刷時において樹脂層間の剥離、脱落が生じた場合、キャリアの抵抗変化が大きく、最終評価では耐久性があるものとはいえない。

20

25

さらに、特開平 7-104522 号公報においては、キャリア芯材に、アミノシランカップリング剤を含有させたシリコーン系樹脂または変性シリコーン系樹脂からなる被覆樹脂層を有し、該被覆樹脂中のアミノシランカップリング剤の含有割合が 6~25 重量%、かつアミノシランカップリング剤のアミノ当量が 163~235 であることを特徴とする電子写真現像剤用樹脂コートキャリアが提案されている。しかし、上記発明においては、アミノシランカップリング剤を含有する樹脂被覆層のベース樹脂は、シリコーン系樹脂または変性シリコーン系樹脂とされており、変性シリコーン系樹脂としてはアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂等による変性シリコーン樹脂が、多種に渡り、選択されている。これらのベース樹脂では、長期にわたる使用において、トナー及び外添剤の帯電部材へのスペント化を十分に抑制することができず、帯電特性が使用時間と共に低下し、画像のカブリや濃度ムラを生ずるなどの問題があった。

また、特開昭 60-213961 号公報には、摩擦帯電性に優れ、はがれの生じにくい負極性キャリア（正帯電性現像剤）を得ることを目的として、コア表面に、シリコンワニス中に末端パーフロロアルキルシランカップリング剤を含有する被覆層を形成するキャリアが提案されている。しかし、シリコンワニスと末端パーフロロアルキルシランカップリング剤の配列が均一になりにくいことに起因し、上記のフッ素樹脂とバインダー樹脂を混合使用した際に生じるような不均一な被覆層となり易いことから、帯電量の分布がブロードになり、カブリやトナー飛散等の画像欠陥を引き起こす。

特許第 2801507 号公報には、正帯電型トナーに対し、被覆層のシリコーン樹脂にフッ素置換アルキル基を導入したキャリアが提案されている。さらには、特開 2002-23429 号公報では、高速プロセ

スにおいて、現像能力が高く、それが長期において劣化しないものとして、導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコーン樹脂を含有するコーティングキャリアが提案されている。シリコーン樹脂の優れた帯電特性を生かすとともにフッ素置換アルキル基によって、滑り性・剥離性・撥水性等の特徴を付与し、摩耗・はがれ・クラック等が発生しにくい上、5 スペント化も防止できるとしているが、摩耗・はがれ・クラック等についても満足の行くものではない上に、正帯電性を有するトナーにおいては適正な帯電量が得られるものの、負帯電性を有するトナーを用いた場合、帯電量が低過ぎ、逆帯電性トナー（正帯電性を有するトナー）が多10 量に発生し、カブリやトナー飛散等の悪化が生じ、使用に耐えるものではなかった。また、さらには転写効率の低下の原因にもなる。

すなわち、フッ素樹脂単独の樹脂被覆層を有するキャリアは、帯電序列上、正帯電性トナーにしか使用できず、キャリアとの接着界面でのコート樹脂接着強度が弱い。また、コート剤としての樹脂の強度が不足する15 るため、十分な対衝撃性が得られず、長期の使用に耐えうるものではなかった。

フッ素樹脂と他の樹脂との混合使用においては、均一な樹脂被覆層が得られにくく、帯電量の分布がブロードになり、カブリやトナー飛散等の画像欠陥を引き起こす原因となる。また、フッ素樹脂には、他の樹脂20 と混合使用した際には樹脂被覆層の最表層に配向する特性があるため、負極性トナーに対し、極端に帯電量が低下してしまう。さらには、長期使用により被覆層の剥離が生じた際にはフッ素樹脂が先行して剥離し、使用時間とともにバインダー樹脂が表層に現れることで、帯電特性等の変化が大きくなってしまう。

25 また、近年、プリンター等の印字部分の多い伝票等に変わり、バーコード等のベタ部の多い画像、グラフィックデザイン等の画像を均一に再



現する要求が増えてきている。特にフルカラー等では文字部分よりベタ部分のほうが多く、著しくトナーの消費量および補給量が増加し、あらゆる環境条件の中で、絶えずトナーは所望の帯電特性を維持することが望まれている。このような近年の高トナー消費、補給系現像条件の電子写真現像プロセスにおいては、上記のようなシリコン樹脂及びアミノシランカップリング剤等のシランカップリング剤を含有したキャリアは負極性トナーに対し、ある程度の帯電付与能力を有し、さらに長期使用に対し、ある程度の耐久性を有するが、近年のベタ部分の多いプリンターやフルカラー機に用いられる高解像度のための小粒径トナーおよび高トナー濃度への帯電付与能力は十分ではなく、耐刷時の補給されたトナーに対し、瞬時に帯電量を立ち上げることができず、最終的に十分な耐久性を得られていないのが現状である。

また、シリコン樹脂に末端パーフロロアルキルシランカップリング剤やフッ素置換アルキル基を導入した樹脂被覆層を有するキャリアは、スペント化に対してある程度の効果が確認されるものの、負帯電性を有するトナーに用いた場合、適正な帯電量を得ることができない。また、被膜均一性の点で充分ではなく、近年の省スペース化に対応すべく、進められているマシンの小型化あるいは高速化に伴う現像機内でのキャリアへのストレスの増加による樹脂被覆層の摩耗あるいは剥離について満足の行くものではなかった。

#### 発明の開示

本発明は、前記従来の問題を改善し、高温高湿下での帯電量の低下や低温低湿下での帯電量の極端な増加がなく、耐刷時の補給されたトナーに対し、瞬時に帯電量を立ち上げることができ、高転写効率に起因し、トナー消費量が良好であり、被覆層の剥離による現像剤の劣化を防止し、トナーのスペント化による劣化も生じない高い耐久性により長寿命化を

実現し、トナーを負極性に帯電させる電子写真用キャリアを提供することを目的とする。

前記目的を達成するため、本発明の電子写真用キャリアは、少なくともコア材の表面が樹脂で被覆された電子写真用キャリアであって、前記被覆樹脂がフッ素変性シリコーン樹脂及びアミノシランカップリング剤

5 被覆樹脂がフッ素変性シリコーン樹脂及びアミノシランカップリング剤を含み、トナーを負極性に帯電させることを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の実施例 1 で使用した画像形成装置を示す模式的断面図。

3 0 1 : 感光体, 3 0 4 : レーザ信号光, 3 0 5 : 現像ローラ, 3 0

10 6 : ブレード, 3 0 8 : キャリア, 3 0 9 : トナー, 3 1 0 : 高圧電源

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、上記のようなキャリアを改善することについて鋭意、検討した結果、正極性をもつアミノシランカップリング剤を含有した負極性をもつフッ素変性シリコーン樹脂で被覆された樹脂コートキャリア

15 において、トナーの帯電列とキャリアの帯電列の差が少なくなり、かつシャープな帯電量分布となるため、耐刷時の補給されたトナーに対し、瞬時に帯電量を立ち上げることができ（帯電立ち上がり特性）、かつトナー剥離性が良好であることから転写効率が良く、それに起因し、トナー消費量が良好であり、かつ耐久性のある樹脂コートキャリアが得られ

20 ることを見出し、本発明の完成に至った。

本発明においては、前記被覆樹脂層にさらに導電性微粉末を被覆樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 1 5 重量部含むことが好ましい。

前記アミノシランカップリング剤が、被覆樹脂 1 0 0 重量部に対して 5 ～ 4 0 重量部含有されていることが好ましい。

25 また前記被覆樹脂の存在割合が、キャリアコア材 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ～ 5 . 0 重量部であることが好ましい。

また前記トナーにさらに離型剤ワックスをトナーの結着樹脂 100 重量部に対して 4 ~ 20 重量部添加することが好ましい。

また前記トナーに、疎水化処理した平均粒子径が 6 ~ 120 nm の無機微粉末をトナー 100 重量部に対して 0.5 ~ 4.5 重量部の範囲、

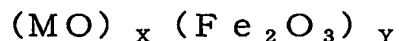
5 前記トナーの表面に付着させていることが好ましい。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の電子写真用キャリアは、キャリア芯材に、アミノシランカップリング剤を含有したフッ素変性シリコーン系樹脂からなる被覆樹脂層を有する。

10 本発明で使用するキャリア芯材には、鉄粉系キャリア芯材、フェライト系キャリア芯材、マグネタイト系キャリア芯材、複合系キャリア芯材等があるが、好ましくはフェライト系キャリア芯材である。フェライト系キャリア芯材は、ほぼ真球状で、適度な磁化特性及び電気抵抗特性が得られやすいため、搬送性、帯電量立ち上がり性、画質及び長寿命化の  
15 観点から有利である。

ここでフェライト系キャリア芯材の例としては、一般的に下記式で表される。



式中、Mは、Cu, Zn, Fe, Mg, Mn, Ca, Li, Ti, Ni, Sn, Sr, Al, Ba, Co, Mo等から選ばれる少なくとも1  
20 種を含有する。またX, Yは重量mol比を示し、かつ条件X + Y = 100を満たす。

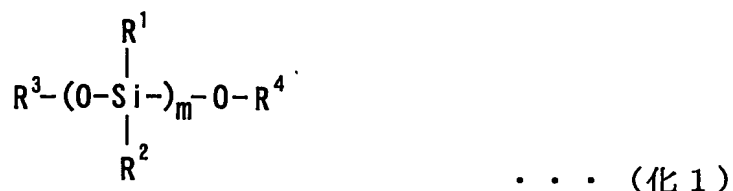
上記Mは、Li, Mg, Ca, Mn, Sr, Snの1種類もしくは数種類の組み合わせが好ましく、それら以外の成分の含有量が1重量%で  
25 以下であるフェライト粒子であることが好ましい。

フェライト系キャリア芯材は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主原料に、Mは、Cu,

Zn, Fe, Mg, Mn, Ca, Li, Ti, Ni, Sn, Sr, Al, Ba, Co, Mo等から選ばれる少なくとも1種の酸化物を混合して原料に用いる。フェライト系キャリア芯材の製造方法の例としては、まず上記各酸化物等の原料を適量配合し、湿式ボールミルで10時間粉碎、  
 5 混合し、乾燥させた後、950℃で4時間保持する。これを湿式ボールミルで24時間粉碎し、さらに結着剤としてポリビニルアルコール、消泡剤、分散剤等を加え、原料粒子径が5 μm以下のスラリーとする。このスラリーを造粒乾燥し、造粒物を得て、酸素濃度をコントロールしながら1300℃で6時間保持した後、粉碎し、さらに所望の粒度分布に  
 10 分級して得る。

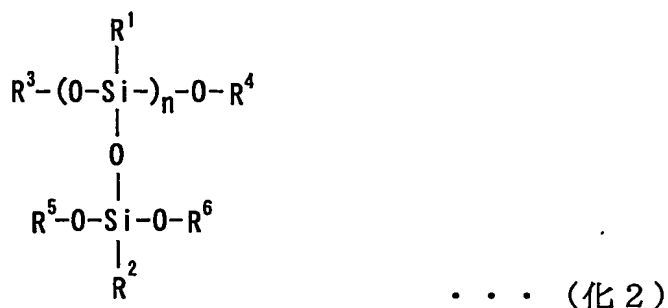
本発明の樹脂被覆層に用いる樹脂としては、フッ素変性シリコーン系樹脂が必須である。そのフッ素変性シリコーン系樹脂としては、パーフロロアルキル基含有の有機ケイ素化合物とポリオルガノシロキサンとを反応させて得られた架橋性フッ素変性シリコーン樹脂が好ましい。ポリ  
 15 オルガノシロキサンとパーフロロアルキル基含有の有機ケイ素化合物との配合比は、ポリオルガノシロキサン100重量部に対して、パーフロロアルキル基含有の有機ケイ素化合物が3重量部以上20重量部以下であるのが好ましい。

ポリオルガノシロキサンは下記(化1)及び(化2)から選ばれる少  
 20 なくとも一つの繰り返し単位を示すものが好ましい。



(ただし、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>は炭

素数 1 ～ 4 のアルキル基またはフェニル基を示し、m は平均重合度であり正の整数（好ましくは 2 以上 500 以下の範囲、さらに好ましくは 5 以上 200 以下の範囲）を示す。）



- 5 （ただし、 $R^1$ ,  $R^2$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、フェニル基、 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはフェニル基を示し、n は平均重合度であり正の整数（好ましくは 2 以上 500 以下の範囲、さらに好ましくは 5 以上 200 以下の範囲）を示す。）
- 10 パーフロロアルキル基含有の有機ケイ素化合物の例としては、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  等が挙げられるが、特にトリフロロプロピル基を有するものが好ましい。

- また、本実施形態においては、アミノシランカップリング剤を被覆樹脂層に含有させる。このアミノシランカップリング剤としては公知のものでよく、例えば  $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメチル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロライド（上から SH6020、SZ6023、AY4
- 20

3-021 : 共に東レダウコーニングシリコン社製)、KBM602、  
KBM603、KBE903、KBM573 (信越シリコン社製) 等  
が挙げられるが、特には、1級アミンのものが好ましい。メチル基、エ  
チル基、フェニル基等で置換された2級または3級のアミンでは極性が  
5 弱く、トナーとの帯電立ち上がり特性に対して効果が少ない。また、ア  
ミノ基の部分が、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノフェニル基  
になると、シランカップリング剤の最先端は、1級アミンであるが、シ  
ランから伸びる直鎖の有機基中のアミノ基は、トナーとの帯電立ち上  
り特性に寄与せず、逆に高温時に水分の影響を受けるため、最先端のア  
10 ミノ基により初期のトナーとの帯電付与能力は有するものの、耐刷時に  
帯電付与能力が下がり、最終的には寿命が短いものとなる。

これらのようなアミノシランカップリング剤を用いることにより、ト  
ナーに対して正極性の帯電性を有するフッ素変性シリコン樹脂層に、  
シャープな帯電量分布を確保したまま、負帯電性を付与でき、かつトナ  
15 ーの帯電列とキャリアの帯電列の差が少なくなる為、耐刷時に補給され  
たトナーに対し、瞬時に帯電量を立ち上げることができ(帯電立ち上が  
り性)、かつトナー剥離性が良好であることから転写効率が良く、それ  
に起因して、トナー消費量が良好である負極性現像剤が得られる。さら  
に、アミノシランカップリング剤が架橋剤の如き効果を発現し、ベース  
20 樹脂であるフッ素変性シリコン樹脂層の架橋度を向上させ、一般的に  
フッ素系樹脂を用いる際に懸念される長期使用での摩耗・剥離等が低減  
でき、帯電の安定化が図られ、耐久性が向上する。

アミノシランカップリング剤の使用割合としては、被覆樹脂100重  
量部に対して、5~40重量部、好ましくは10~30重量部である。  
25 5重量部未満であるとアミノシランカップリング剤の効果がなく、40  
重量部を越えると樹脂被覆層の架橋度が高くなり過ぎ、チャージアップ

現象を引き起こし易くなり、現像性不足等の画像欠陥の発生原因となることがある。

また、本発明は、比較的高絶縁性であるフッ素変性シリコーン樹脂の被膜硬度を、アミノシランカップリング剤を添加することで、さらに向上させ、樹脂被覆層の摩耗・剥離及び耐スベント性を向上させ、長期使用における耐久性を確保することが目的の一つであるが、それに伴い、樹脂被覆層がさらに絶縁性となりやすい。これにより現像性が低下することがある。その際には、樹脂被覆層には導電性微粒子を含有することが好ましく、導電性微粒子としては、オイルファーネスカーボンやアセチレンブラックのカーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛などの半導電性酸化物、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の粉末表面を酸化スズやカーボンブラック、金属で被覆したもの等が挙げられ、その固有抵抗が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものが好ましい。導電性微粒子を用いる場合の含有量は、被覆樹脂 100 重量部に対して 1 ~ 15 重量部が好ましい。導電性微粒子は、樹脂被覆層に対し、ある程度の含有量であれば、フィラー効果により樹脂被覆層の硬度の向上をもたらすが、15 重量部を越えると、逆に樹脂被覆層の形成を阻害し、密着性・硬度の低下の原因となる。さらには、フルカラー現像剤における導電性微粒子の過剰の含有量は、紙面上に転写・

20 定着されたトナーの色汚れの原因となる。1 重量部未満の場合は樹脂被覆層の高絶縁性を緩和する効果が少なく、現像性の低下を抑制できない。

本発明に用いるキャリアの平均粒径は 20 ~ 70  $\mu\text{m}$  が好ましい。キャリアの平均粒径が 20  $\mu\text{m}$  未満では、キャリア粒子の分布において微粒子の存在率が高くなり、それらのキャリア粒子はキャリア 1 粒子当たりの磁化が低くなるため、キャリアが感光体に現像されやすくなる。また、キャリアの平均粒子が 70  $\mu\text{m}$  を超えると、キャリア粒子の比表面

積が小さくなり、トナー保持力が弱くなるため、トナー飛散が発生する。また、ベタ画像の多いフルカラーでは、特にベタ画像の再現が悪く好ましくない。「ベタ画像」とは、比較的大面積でトナーが印字されている画像をいう。即ち、文字のような線画像より大面积のトナー画像である。

- 5      キャリア芯材上に被覆層を形成する方法には、特に制限はなく、公知の被覆方法、例えば、キャリア芯材である粉末を、被膜層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被膜層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被膜層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニードルコーター中でキャリア芯材と
- 10   被膜層形成用溶液を混合し、溶剤を除去するニードルコーター法等の湿式被覆方法の他、粉末状の樹脂とキャリア芯材とを高速混合し、その摩擦熱を利用することで樹脂粉末をキャリア芯材表面に融着被覆する乾式被覆方法等が挙げられ、いずれも適用することができるが、本発明におけるアミノシランカップリング剤を含有するフッ素変性シリコン系樹脂
- 15   脂の被覆においては、湿式被覆方法が特に好ましく用いられる。

- 被膜層形成用塗布液に使用する溶剤は、前記コート樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、用いられるコート樹脂に適合するように選択することができる。一般的には、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が使用できる。
- 20   ン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が使用できる。

- 本発明における樹脂被覆量は、キャリアコア材 100 重量部に対し、0.1～5.0 重量部が好ましい。樹脂の被覆量が 0.1 重量部未満になると、キャリア表面に均一な被覆を形成することが困難でキャリア芯材の特性の影響を大きく受けてしまい、本発明のフッ素変性シリコン樹脂とアミノシランカップリング剤の効果を十分に発揮できない傾向となる。5.0 重量部を超えると被覆層が厚くなり過ぎ、キャリア粒子同
- 25   樹脂とアミノシランカップリング剤の効果を十分に発揮できない傾向となる。5.0 重量部を超えると被覆層が厚くなり過ぎ、キャリア粒子同



士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られない傾向にある。

このようにして、キャリア芯材表面にアミノシランカップリング剤を含有するフッ素変性シリコーン樹脂を被覆した後は、焼き付け処理を施すことが好ましい。焼き付け処理を施す手段としては、特に制限はなく、外部加熱方式または内部加熱方式のいずれでもよく、例えば、固定式または流動式電気炉、ロータリーキルン式電気炉、バーナー炉でもよく、マイクロ波による焼き付けでもよい。ただし、焼き付け処理の温度に関しては、樹脂被覆層の耐スペント性を向上させるというフッ素シリコーンの効果を効率よく発現させるために、200～350℃の高温で処理することが好ましく、より好ましくは、220～280℃である。

本実施形態のトナーには、離型剤としてワックスが添加される。ワックスとしてはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、モンタンワックス、フィッシュートロプッシュワックス等の合成炭化水素系ワックス、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛等の高級脂肪酸或いはその金属物が好適に使用できる。DSC法（示差走査熱量計）による融点が60～120℃のワックスが好ましい。60℃より小さいとトナーの高温保存性を低下させ、120℃より大きいと定着オフセット性の効果が低下する。添加量は、トナーの結着樹脂100重量部に対し4～20重量部が好ましい。前記添加量よりも少ないと定着オフセット性の効果が低下し、多いとトナー高温保存性を低下させ、現像でのカブリ増大、転写性の悪化につながる。

さらにマシンの高速化、カラー化に伴い、広い定着オフセットマージン確保とともに現像剤の長寿命化がトナーに要求される。そのためトナーには多量の低融点のワックスを配合する必要がある。低融点のワック

スを配合するトナーを従来のキャリアと組合わせて使用する際、使用中に短期間に現像器内での攪拌ストレスによりキャリア表面にスペントを生じさせ現像剤の劣化を生じてしまうが、本形態のキャリアとの組合わせて使用により、スペントの発生を抑えることが出来、かつ広い定着オフセットマージン確保を両立させることができる。

本実施形態の結着樹脂としてGPCにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ、高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$ 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有し、重量平均分子量が1万～50万、Z平均分子量が2万～500万、重量平均分子量と数平均分子量の比（重量平均分子量／数平均分子量）が3～150、Z平均分子量と数平均分子量の比（Z平均分子量／数平均分子量）が10～2000、定荷重押出し型細管レオメータフローテストによる1/2法による溶融温度（以下軟化点）が80～150℃、流出開始温度は80～120℃、樹脂のガラス転移点が45～68℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。好ましくは重量平均分子量が1万～15万、Z平均分子量が2万～400万、重量平均分子量／数平均分子量が3～50、Z平均分子量／数平均分子量が10～1500、軟化点が90～140℃、流出開始温度は85～115℃、ガラス転移点が52～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。より好ましくは重量平均分子量が1万～12万、Z平均分子量が10万～320万、重量平均分子量／数平均分子量が3～20、Z平均分子量／数平均分子量が10～1000、軟化点が105～135℃、流出開始温度は90～120℃、ガラス転移点が58～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

結着樹脂の重量平均分子量が1万より小さく、Z平均分子量が2万よ

り小さく、重量平均分子量／数平均分子量が3より小さく、Z平均分子量／数平均分子量が10より小さく、軟化点が80℃より小さく、流出開始温度が80℃より小さく、ガラス転移点が45℃より小さくとなると、樹脂中でのワックスや電荷制御剤の分散性が悪化する。カブリやト  
5 ナー飛散の増大を招く。また耐オフセット性、高温保存性の悪化、感光体へのフィルミングが発生する。

結着樹脂の重量平均分子量が50万より大きく、Z平均分子量が500万より大きく、重量平均分子量／数平均分子量が150より大きく、Z平均分子量／数平均分子量が2000より大きく、軟化点が150℃  
10 より大きく、流出開始温度が120℃より大きく、ガラス転移点が68℃より大きくとなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下や、定着強度の低下につながる。

本実施形態に好適に使用される結着樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸無水物等のカルボン酸成分と  
15 の重縮合によって得られるポリエステル樹脂が好適に使用される。

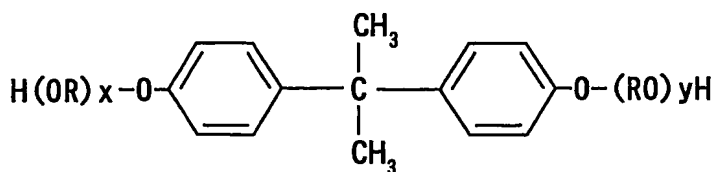
2価カルボン酸又は低級アルキルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、  
20 テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸、及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等を例示することが出来る。この中でコハク酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びそれらの低級アルキルエステルが好ましい。コハク酸とテレフタル酸、若しくはフタル酸とテレフタル酸とを組み合わせた使用が好ましい。

25 3価以上のカルボン酸成分としては1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキ

5  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65  
 70  
 75  
 80  
 85  
 90  
 95  
 100  
 105  
 110  
 115  
 120  
 125  
 130  
 135  
 140  
 145  
 150  
 155  
 160  
 165  
 170  
 175  
 180  
 185  
 190  
 195  
 200  
 205  
 210  
 215  
 220  
 225  
 230  
 235  
 240  
 245  
 250  
 255  
 260  
 265  
 270  
 275  
 280  
 285  
 290  
 295  
 300  
 305  
 310  
 315  
 320  
 325  
 330  
 335  
 340  
 345  
 350  
 355  
 360  
 365  
 370  
 375  
 380  
 385  
 390  
 395  
 400  
 405  
 410  
 415  
 420  
 425  
 430  
 435  
 440  
 445  
 450  
 455  
 460  
 465  
 470  
 475  
 480  
 485  
 490  
 495  
 500  
 505  
 510  
 515  
 520  
 525  
 530  
 535  
 540  
 545  
 550  
 555  
 560  
 565  
 570  
 575  
 580  
 585  
 590  
 595  
 600  
 605  
 610  
 615  
 620  
 625  
 630  
 635  
 640  
 645  
 650  
 655  
 660  
 665  
 670  
 675  
 680  
 685  
 690  
 695  
 700  
 705  
 710  
 715  
 720  
 725  
 730  
 735  
 740  
 745  
 750  
 755  
 760  
 765  
 770  
 775  
 780  
 785  
 790  
 795  
 800  
 805  
 810  
 815  
 820  
 825  
 830  
 835  
 840  
 845  
 850  
 855  
 860  
 865  
 870  
 875  
 880  
 885  
 890  
 895  
 900  
 905  
 910  
 915  
 920  
 925  
 930  
 935  
 940  
 945  
 950  
 955  
 960  
 965  
 970  
 975  
 980  
 985  
 990  
 995

サントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸及びこれらの酸無水物、アルキル（炭素数1～12）エステル等が挙げられる。

2価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、などのジオール、グレセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、及びそれらの混合物を例示することが出来る。この中で特に(化3)に示すビスフェノールA、その誘導体、そのアルキレンオキサイド付加物、ネオペンチルグリコール、トチメチロールプロパン、が好ましい。



... (化3)

(ただし、Rはエチレン基又はプロピレン基を示し、x, yは各々1以上の整数で、かつx+yの平均値は2～10である。)

3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントテロール、1, 4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2

ーメチルプロパントリオール、2-メチルー1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

重合は公知の重縮合、溶液重縮合等を用いることが出来る。これによって耐塩ビマット性やカラートナーの色材の色を損なうことなしに、良好なトナーを得ることができる。

多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は通常、カルボキシル基数に対する水酸基数の割合 ( $\text{OH}/\text{COOH}$ ) で0.8~1.4が一般的である。

10 樹脂、ワックス及びトナーの分子量は、数種の単分散ポリスチレンを標準サンプルとするゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定された値である。

装置は、東ソー社製 HPLC 8120 シリーズ、カラムは TSKgel superHM-H H4000/H3000/H2000 (7.8 mm 径、150 mm × 3)、溶離液 THF (テトラヒドロフラン)、流量 0.6 ml/min、試料濃度 0.1%、注入量 20  $\mu\text{L}$ 、検出器 RI、測定温度 40  $^{\circ}\text{C}$ 、測定前処理は試料を THF に溶解後 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過しシリカ等の添加剤を除去した樹脂成分を測定する。測定条件は、対象試料の分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により得られる検量線における分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される条件である。

また、結着樹脂の軟化点は、島津製作所のフローテスタ (CFT 500) により、1  $\text{cm}^3$  の試料を昇温速度 6  $^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で加熱しながらプランジャーにより約  $9.8 \times 10^5 \text{ N/m}^2$  の荷重を与え、直径 1 mm、長さ 1 mm のダイから押し出して、このプランジャーのピストンストロークと温度との関係における昇温温度特性との関係から、ピストンストロ

ークが立ち上がり始める温度が流出開始温度 ( $T_{fb}$ )、曲線の最低値と流出終了点の差の  $1/2$  を求め、それと曲線の最低値を加えた点の位置における温度を  $1/2$  法における熔融温度 (軟化点  $T_m$ ) となる。

また樹脂のガラス転移点は示差走査熱量計を用い、 $100^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度  $10\text{ K/min}$  で室温まで冷却したサンプルを、昇温速度  $10\text{ K/min}$  で昇温して熱履歴を測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を言う。

10 DSCによる吸熱ピークの融点は、島津製作所の示差熱量分析計 DSC-50 を使用した。 $5\text{ K/min}$  で  $200^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、5分間保温  $10^{\circ}\text{C}$  まで急冷後、15分間放置後  $5\text{ K/min}$  で昇温させ、吸熱 (融解) ピークから求めた。セルに投入するサンプル量は  $10\text{ mg} \pm 2\text{ mg}$  とした。

15 また本実施形態に好適に使用される結着樹脂としては、各種ビニル系モノマーによる単独重合体または共重合体も好適に使用できる。例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルアスチレン、*p*-*n*ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*P*-クロ

20 ルスチレンなどのスチレンのおよびその誘導体があげられ、とくにスチレンが好ましい。

またアクリル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メ

25 タクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘ

- キシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸ブチル、 $\beta$ -ヒドロキシメタクリル酸エチル、 $\gamma$ -アミノアクリル酸プロピル、 $\gamma$ -N,N-ジエチルアミノアクリル酸プロピル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、
- 5 テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。本発明の目的に好適なスチレン-アクリル系共重合体としては、スチレン/ブチルアクリレート共重合体であり、特にスチレンを75~85重量%、ブチルアクリレートを15~25重量%含有するものが好適に使用される。
- 10 このとき重量平均分子量が3万~40万、Z平均分子量が5万~500万、重量平均分子量/数平均分子量が10~100、Z平均分子量/数平均分子量が40~2000、軟化点が90~140℃、流出開始温度は85~115℃、ガラス転移点が52~65℃の範囲であることが好ましい。より好ましくは重量平均分子量が3万~28万、Z平均分子
- 15 量が5万~300万、重量平均分子量/数平均分子量が10~50、Z平均分子量/数平均分子量が40~500、軟化点が105~135℃、流出開始温度は90~120℃、ガラス転移点が58~65℃の範囲であることが好ましい。
- 20 重量平均分子量が3万より小さく、Z平均分子量が5万より小さく、重量平均分子量/数平均分子量が10より小さく、Z平均分子量/数平均分子量が40より小さく、軟化点が90℃より小さく、流出開始温度が85℃より小さく、ガラス転移点が52℃より小さくとなると、樹脂中でのワックスや電荷制御剤の分散性が悪化する。カブリやトナー飛散の増大を招く。また耐オフセット性、高温保存性の悪化、感光体へのフ
- 25 イルミネーティングが発生する。

結着樹脂の重量平均分子量が40万より大きく、Z平均分子量が50

0万より大きく、重量平均分子量／数平均分子量が100より大きく、Z平均分子量／数平均分子量が2000より大きく、軟化点が140℃より大きく、流出開始温度が120℃より大きく、ガラス転移点が65℃より大きくとなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下や、定着強度の低下につながる。

重合体の製造方法としては、バルク重合、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合法を使用することができる。重合率30～90重量%までバルク重合を行いついで溶剤と重合開始剤を添加して、溶液重合により反応を継続する方法等も好ましい。

10     また、本実施形態に使用される顔料としては、カーボンプラック、鉄黒、グラファイト、ニグロシン、アゾ染料の金属錯体、C. I. ピグメント・イエロー1, 3, 74, 97, 98等のアセト酢酸アリールアミド系モノアゾ黄色顔料、C. I. ピグメント・イエロー12, 13, 14, 17等のアセト酢酸アリールアミド系ジスアゾ黄色顔料、C. I. ソルベントイエロー19, 77, 79、C. I. ディスパース・イエロー164が配合され、特に好ましくはC. I. ピグメント・イエロー93, 180, 185のベンズイミダゾロン系が感光体フィルミングに対して効果がある。

20     C. I. ピグメント・レッド48, 49 : 1, 53 : 1, 57, 57 : 1, 81, 122, 5等の赤色顔料、C. I. ソルベント・レッド49, 52, 58, 8等の赤色染料、C. I. ピグメント・ブルー15 : 3等のフタロシアニン及びその誘導体の青色染料が1種又は2種類以上で配合される。添加量は結着樹脂100重量部に対し、3～8重量部が好ましい。

25     また本実施形態では外添剤として、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ジルコニア、マグネシア、フェライト、マグネタイト等の金属酸化物微



粉末、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム等のチタン酸塩、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウム等のジルコン酸塩あるいはこれらの混合物が用いられる。外添剤は必要に応じて疎水化処理される。

- 5 疎水化のためのシランカップリング剤としては、ジメチルジクロロシラン、トリメチルククロルシラン、アリルジメチルククロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルメチルククロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルククロルシラン、ジメチルビニルククロルシラン等がある。シランカップリング剤
- 10 処理は、微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理又は、微粉体を溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等により処理される。

- またシランカップリング処理した後にシリコーンオイル系の材料を処理することも好ましい。
- 15

- さらに疎水性処理を高めるため、ヘキサメチルジシラザンやジメチルジクロロシラン、他のシリコーンオイルによる処理の併用も好ましい。例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイルのうちの少なくとも1種類以上で処理
- 20 することが好ましい。

- 平均粒子径 6 nm ~ 120 nm である無機微粉末をトナー母体粒子 100 重量部に対し 0.5 ~ 4.5 重量部外添処理する構成が好ましい。平均粒子径 6 nm よりも小さいと、シリカ浮遊や感光体へのフィルミングが生じ易い。転写時の逆転写の発生を抑え切れない。120 nm よりも大きくなると、トナーの流動性が悪化する。0.5 重量部よりも少ないとトナーの流動性が悪化する。転写時の転写不良の発生を抑え切れない
- 25

い。4. 5重量部よりも多いとシリカ浮遊や感光体へのフィルミングが生じ易い。

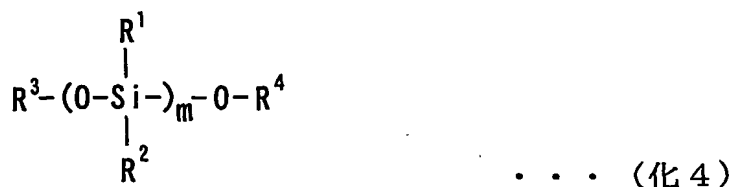
次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。ただし本発明はこれに限定されるものではない。

## 5 実施例

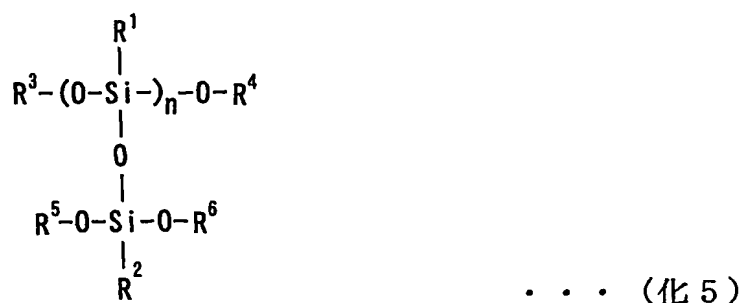
### (キャリア製造例1)

MnO換算で39.7mol%、MgO換算で9.9mol%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算で49.6mol%及びSrO換算で0.8mol%湿式ボールミルで、10時間粉碎し、混合し、乾燥させた後、950℃で4時間保持し、仮焼成を行った。これを湿式ボールミルで24時間粉碎し、次いでスプレードライヤにより造粒し、乾燥し、電気炉にて、酸素濃度2%雰囲気の中で1270℃で6時間保持し、本焼成を行った。その後、解砕し、さらに分級して平均粒径50 $\mu\text{m}$ 、印加磁場が3000エルステットの時の飽和磁化が65emu/gであるフェライト粒子の芯材を得た。

次に、下記(化4)で示される $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -単位が15.4mol%、(化5)で示される $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ -単位が84.6mol%であるポリオルガノシロキサン250gと、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を21g反応させ、フッ素変性シリコーン樹脂を得た。この反応は脱メトキシ反応であり、これによりポリオルガノシロキサンにパーフロロアルキル基含有の有機ケイ素化合物分子が導入される。さらにそのフッ素変性シリコーン樹脂を固形分換算で100gとアミノシランカップリング剤( $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン)10gとを秤量し、300ccのトルエン溶剤に溶解させた。



(ただし、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ はメチル基、 $m$ は平均重合度であり 100である。)



- 5 (ただし、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ はメチル基、 $n$ は平均重合度であり 80である。)

前記フェライト粒子 10 kg に対し、液浸乾燥式被覆装置を用い、上記被覆樹脂溶液を 20 分間攪拌することによりコーティングを行った。その後 260℃で 1 時間焼き付けを行い、キャリア 1 を得た。

- 10 (キャリア製造例 2)

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ に変更した以外は、製造例 1 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 2 を得た。

(キャリア製造例 3)

- 15 導電性カーボン(ケッチェンブラックインターナショナル社製 EC)を樹脂固形分に対し 5%をパールミルにて分散した以外は、製造例 1 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 3 を得た。

(キャリア製造例 4)

アミノシランカップリング剤の添加量を 5 g に変更した以外は、製造例 3 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 4 を得た。

5 (キャリア製造例 5)

アミノシランカップリング剤の添加量を 30 g に変更した以外は、製造例 3 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 5 を得た。

(キャリア製造例 6)

- 10 アミノシランカップリング剤の添加量を 50 g に変更した以外は、製造例 3 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 6 を得た。

(キャリア製造例 7)

- 15 被覆樹脂をストレートシリコーン (東レ・ダウコーニング社製 SR-2411) に変更した以外は、製造例 1 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 7 を得た。

(キャリア製造例 8)

- 20 導電性カーボン (ケッチェンブラックインターナショナル社製 EC) を樹脂固形分に対し 5 % を分散した以外は、製造例 7 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 8 を得た。

(キャリア製造例 9)

被覆樹脂をパーフルオロオクチルエチルアクリレート/メタクリレート共重合体に変更した以外は、製造例 1 と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア 9 を得た。

25 (キャリア製造例 10)

被覆樹脂をアクリル変性シリコーン樹脂 (信越化学社製 KR-97

06)に変更した以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア10を得た。

(実施例1)

- トナーは予備混合処理、溶融混練処理、粉碎分級処理、外添処理の工程を経て作成される。予備混合処理は、結着樹脂とこれに分散させるべき添加剤を攪拌羽根を具備したミキサなどにより均一分散する処理である。ミキサとしては、スーパーミキサ（川田製作所製）、ヘンシェルミキサ（三井鉱山製）、PSミキサ（神鋼パンテック製）、レーディゲミキサ等の公知のミキサを使用する。
- 10 混練は二軸押出し混練機（PCM45、池貝製）が好適に使用される。混練物をカッターミルなどで粗粉碎し、その後ジェットミル粉碎（例えばIDS粉碎機、日本ニューマティック工業）などで細かく粉碎し、さらに必要に応じて気流式分級機で微粉粒子をカットして、所望の粒度分布のトナー粒子（トナー母体粒子）を得るものである。そして分級処理
- 15 により8 $\mu$ mの体積平均粒子径を有するトナー粒子（トナー母体粒子）を得た。

外添処理は、前記分級により得られたトナー粒子（トナー母体粒子）にシリカなどの外添剤を混合する処理である。これにはヘンシェルミキサ、スーパーミキサなどの公知のミキサを使用する。

- 20 下記の表1に、実施例で使用する結着樹脂の特性を示す。樹脂JE1、JE2はビスフェノールAプロピルオキシド付加物、テレフタル酸、トリメリット酸、コハク酸、フマル酸を主成分としたポリエステル樹脂を使用し、配合比、重合条件により熱特性を変えた樹脂を使用した。樹脂JS1、JS2、JS3はスチレンとブチルアクリル酸の共重合体で配
- 25 合比、熱特性を変えた樹脂を使用した。

表 1

樹脂	JE-1	JE-2	JS-1	JS-2	JS-3
Mn ( $\times 10^4$ )	0.32	0.31	0.59	0.52	0.32
Mw ( $\times 10^4$ )	6.40	10.20	18.50	25.50	4.20
Mz ( $\times 10^4$ )	97.50	302.50	189.20	250.50	82.10
Wm=Mw/Mn	20.00	31.88	31.36	48.65	13.13
Wz=Mz/Mn	304.69	945.31	320.68	481.73	256.56
Tg (°C)	58.00	63.00	59.80	62.80	58.00
Tm (°C)	119.80	121.50	130.50	135.40	107.00
Tfb (°C)	100.00	105.40	112.50	110.50	890.00
AV (mgKOH/g)	15	20	3	6	1

- Mnは数平均分子量、Mwは重量平均分子量、MzはZ平均分子量、Wmは重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mn、Wzは結着樹脂のZ平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mn、AVは樹脂酸価を示す。下記の表2に本実施例で使用したワックスを示す。

表 2

ワックス	材料	商品名 (メーカー名)
WA-1	ポリプロピレンワックス	ビスコール550P (三洋化成工業社)
WA-2	ポリエチレンワックス	LEL400P (三洋化成工業社)

本実施例で使用する顔料は三菱化学製カーボンブラック#40を結着樹脂100重量部に対す5重量部使用した。

- 本実施例で使用する外添剤は日本アエロジル社R974 (16nm、ジメチルジクロロシラン処理)、RX50 (40nm、ヘキサメチルジシラザン処理)を使用した。トナー母体100重量部に対し、それぞれ1.0重量部ずつ添加した。外添処理はFM20Bにおいて、攪拌羽根ZOS0型、回転数2000min<sup>-1</sup>、処理時間5min、投入量1kgで行った。

- 下記の表3に本実施例で使用したトナー材料組成、キャリアを示す。

表 3

トナー	樹脂	ワックス	キャリア	現像剤
T 1	J E 1	W A 1 (5)	キャリア1	D 1
T 2	J E 2	W A 2 (15)	キャリア2	D 2
T 3	J E 1	W A 1 (7)	キャリア3	D 3
T 4	J E 2	W A 2 (6)	キャリア4	D 4
T 5	J S 1	W A 1 (18)	キャリア5	D 5
T 6	J S 2	W A 2 (15)	キャリア1	D 6
T 1	J E 1	W A 1 (5)	キャリア6	d 7
T 7	J S 3	W A 2 (12)	キャリア7	d 8
T 2	J E 2	W A 2 (15)	キャリア8	d 9
T 8	J S 1	W A 1 (15)	キャリア9	d 1 0
T 3	J E 1	W A 1 (7)	キャリア10	d 1 1

ワックスの配合量比は結着樹脂 1 0 0 重量部に対する配合量（重量部）比を括弧内に示す。

図 1 は本実施例で使用した電子写真装置の構成を示す断面図である。

- 5 本実施例装置は、F P D 6 0 5（松下電器社製）複写機を改造した構成である。トナーとキャリアの混合比は 9 2 : 8 で行った。

- 有機感光体 3 0 1 は、アルミニウムの導電性支持体上にオキシチタニウムフタロシアニンの粉末を蒸着により電荷発生層を形成し、その上にポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学製 Z - 2 0 0）と、ブタジエンと
- 10 ヒドラゾンの混合物を含む電荷輸送層を順次積層した構成のものである。
- 3 0 2 は感光体をマイナスに帯電するコロナ帯電器、3 0 3 は感光体の帯電電位を制御するグリッド電極、3 0 4 は信号光である。3 0 5 は現像スリーブ、3 0 6 は磁性ドクターブレード、3 0 7 はキャリア保持のためのマグネットロール、3 0 8 はキャリア、3 0 9 はトナー、3 1 0
- 15 は電圧発生装置、3 1 1 は転写残りの廃トナー、3 1 2 はクリーニングゴム弾性ブレードである。現像スリーブと磁性ドクターブレードのギャップは 0 . 3 ~ 0 . 5 mm、現像スリーブと感光体とのギャップは 0 . 2 ~ 0 . 5 mm が好ましく、本実施例ではそれぞれ 0 . 3 mm、0 . 4

mmで行った。現像剤量は600gである。

313は感光体上のトナー像を紙に転写する転写ローラで、その表面が感光体301の表面に接触するように設定されている。転写ローラ313は導電性の金属からなる軸の周囲に導電性弾性部材を設けた弾性ローラである。感光体301への押圧力は転写ローラ313一本（約216mm）当たり0～2000g、望ましくは500～1000gである。これは転写ローラ313を感光体301に圧接するためのバネのバネ係数と縮み量の積から測定した。感光体301との接触幅は約0.5mm～5mmである。転写ローラ313のゴム硬度はアスカーCの測定法（ローラ形状でなく、ブロック片を用いた測定）で80度以下で、望ましくは30～40度である。弾性ローラ213は直径6mmのシャフトの周辺にLi<sub>2</sub>Oなどのリチウム塩を内添することにより抵抗値を10<sup>6</sup>～10<sup>8</sup>Ω（軸と表面に電極を設け、両者に500V印加する）にした発泡性のウレタンエラストマーを用いた。転写ローラ313全体の外径は16.4mmで、硬度はアスカーCで40度であった。転写ローラ313を感光体301に転写ローラ313の軸を金属バネで押圧する事で接触させた。押圧力は約1000gであった。ローラの弾性体としては前記発泡性のウレタンのエラストマーの他にCRゴム、NBR、Siゴム、フッ素ゴムなどの他の材料からなる弾性体を使用することもできる。そして導電性を付与するための導電性付与剤としては前記リチウム塩の他にカーボンブラック等の他の導電性物質を使用することもできる。314は転写紙を転写ローラ313に導入する導電性部材からなる突入ガイド、315は導電性部材の表面を絶縁被覆した搬送ガイドである。突入ガイド314と搬送ガイド315は直接あるいは抵抗を介して接地している。316は転写紙、317は転写ローラ313に電圧印加する電圧発生電源である。



感光体 301 の直径は 60 mm で、周速 360 mm/s で図中の矢印  
 の方向に回転させた。感光体 301 をコロナ帯電器 303（印加電圧－  
 4.5 kV、グリッド 4 の電圧－700 V）で、－700 V に帯電させ  
 た。この感光体 301 に信号光 304 を照射し静電潜像を形成した。こ  
 5 のとき感光体 301 の露光電位は－100 V であった。この感光体 30  
 1 の表面上に、トナー 309 を現像した。

上記画像形成装置により、画像出し、耐久試験の結果を下記の表 4 に  
 示す。

表 4

トナ	キャリア	現像 剤	スペント 量 (%)	ハクリ量 (%)	キャリア抵 抗変化 率 (%)	トナ帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )		転写 効 率 (%)
						初期	100万枚後	
T1	キャリア1	D1	1.7	1.3	1.6	-32.9	-30.2	92.5
T2	キャリア2	D2	1.5	1.0	1.8	-30.8	-26.8	91.5
T3	キャリア3	D3	1.2	1.2	1.7	-25.8	-21.9	90.2
T4	キャリア4	D4	1.5	2.3	2.1	-28.5	-24.9	90.8
T5	キャリア5	D5	1.5	0.9	1.4	-35.2	-32.8	92.0
T6	キャリア1	D6	1.6	1.5	1.6	-39.8	-36.4	92.8
T1	キャリア6	d7	2.0	1.1	1.5	-45.5	-52.8	61.7
T7	キャリア7	d8	4.5	5.2	18.0	-24.6	-11.8	62.5
T2	キャリア8	d9	4.2	5.2	20.5	-18.5	-10.2	59.5
T8	キャリア9	d10	3.8	6.7	16.0	-25.8	-10.5	63.5
T3	キャリア10	d11	5.0	5.8	32.4	-19.4	-9.8	61.5

10 帯電量はフェライトキャリアとの摩擦帯電のブローオフ法により測定  
 したものである。温度 25℃、相対湿度 45%RH の環境下で、耐久性  
 評価のサンプルを 0.3 g 採取し、窒素ガス  $1.96 \times 10^4$  (Pa)  
 で 1 分間ブローした。

15 スペント量（トナーのスペント）及びハクリ量（コート樹脂被膜のハ  
 クリ）は以下のように求めた。

まず、日本電子社製電子顕微鏡（JSM-6100 型）を用い、印可  
 電圧 5 kV にて反射電子像を撮影した。これをスキャナーで読み込み、

Media Cybernetics社製画像解析ソフト(Image-Pro Plus)を用いて、キャリア粒子だけの像にした後、三値化処理を行い、白色部分（コア材露出部）、黒色部分（スペント部）及び灰色部分（コート樹脂部）に分け、それぞれの面積を算出した。これらの値を用い、スペント面積比率（キャリア表面におけるスペントの占有面積比率）及びコート樹脂面積比率（キャリア表面におけるコート樹脂の占有面積比率）を以下の計算式によって算出した。

スペント面積比率（％）＝ { 黒色部分の面積 / ( 白色部分の面積 + 黒色部分の面積 + 灰色部分の面積 ) }

10 コート樹脂面積比率（％）＝ { 灰色部分の面積 / ( 白色部分の面積 + 黒色部分の面積 + 灰色部分の面積 ) }

上記の式を用い、初期及び耐久試験後のキャリアの各面積比率をそれぞれ求め、初期キャリアと耐久試験後キャリアの面積比率の差をスペント量及びハクリ量とした。

15 スペント量（％）＝（耐久試験後キャリアのスペント面積比率）－（初期キャリアのスペント面積比率）  
ハクリ量（％）＝（耐久試験後キャリアのコート樹脂面積比率）－（初期キャリアのコート樹脂面積比率）

スペント量は2.0％以下、ハクリ量は3.0％以下が望ましい。

キャリア抵抗変化率は以下のように求めた。

20 まず、キャリア抵抗を、間隔が2.0mmの電極間にサンプルとしてのキャリア200mgを挿入し、表面時速密度が1600GAUSSの磁界を作用させ、キャリアを鎖状に連結させて500Vの直流電圧を印加した状態で測定した。次に、初期キャリアと耐久試験後のキャリア抵抗を上記方法を用い、測定し、下式にてキャリア抵抗変化率を算出した。

25 キャリア抵抗変化率（％）＝（耐久試験後キャリアのキャリア抵抗） / （初期キャリアのキャリア抵抗）

キャリア抵抗変化率は0.1～10%が望ましい。

現像剤D1～D5を用いて画像出しを行ったところ、横線の乱れやトナーの飛び散り、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で、16本/mmの画線をも再現した極めて高解像度高画質の画像が得られ、画像濃度1.3以上の高濃度の画像が得られた。また、非画像部の地かぶりも発生していなかった。更に、A4用紙100万枚の長期耐久テストにおいても、帯電量、画像濃度とも変化が少なく安定した特性を示した。また現像時の全面ベタ画像を取ったときの均一性も良好であった。現像メモリーも発生していない。転写効率は90%以上を示した。また高温高湿下での帯電量の低下や低温低湿下での帯電量の変化も少なく安定した特性を示した。

しかし、現像剤d6を用いて画像出しを行ったところ、チャージアップが激しく帯電量の増大による画像濃度の極端な低下が見られた。

また、現像剤d7～d11を用いて画像出しを行ったところ、キャリアへのスペントが多く、キャリア抵抗の変化が大きく、帯電量の低下、カブリの増大する傾向が見られた。高温高湿下での帯電量の低下によるカブリの増大、低温低湿下での帯電量の増大による画像濃度の低下が見られた。転写効率は60%程度まで低下した。

#### 産業上の利用可能性

20 以上のようにコア材の表面を被覆する樹脂がフッ素変性シリコーン樹脂及びアミノシランカップリング剤を含むキャリアの構成により、高温高湿下での帯電量の低下や低温低湿下での帯電量の極端な増加がなく、被覆層の剥離による現像剤の劣化を防止し、トナーのスペント化による劣化も生じない高い耐久性のある寿命の長い電子写真用キャリアを提供  
25 できる。

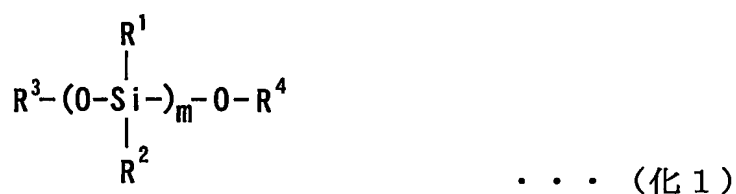
## 請求の範囲

1. 少なくともコア材の表面が樹脂で被覆された電子写真用キャリアであって、前記被覆樹脂がフッ素変性シリコーン樹脂及びアミノシランカップリング剤を含み、トナーを負極性に帯電させることを特徴とする電子写真用キャリア。
2. 前記被覆樹脂層にさらに導電性微粉末を被覆樹脂 100 重量部に対して 1 ～ 15 重量部含む請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。
3. 前記アミノシランカップリング剤が、被覆樹脂 100 重量部に対して 5 ～ 40 重量部含有されている請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。
4. 前記被覆樹脂の存在割合が、キャリアコア材 100 重量部に対して 0.1 ～ 5.0 重量部である請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。
5. 前記トナーにさらに離型剤ワックスをトナーの結着樹脂 100 重量部に対して 4 ～ 20 重量部添加する請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。
6. 前記トナーに、疎水化处理した平均粒子径が 6 ～ 120 nm の無機微粉末をトナー 100 重量部に対して 0.5 ～ 4.5 重量部の範囲、前記トナーの表面に付着させている請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。
7. 前記フッ素変性シリコーン系樹脂が、パーフロアルキル基含有の有機ケイ素化合物とポリオルガノシロキサンとを反応させて得られた架

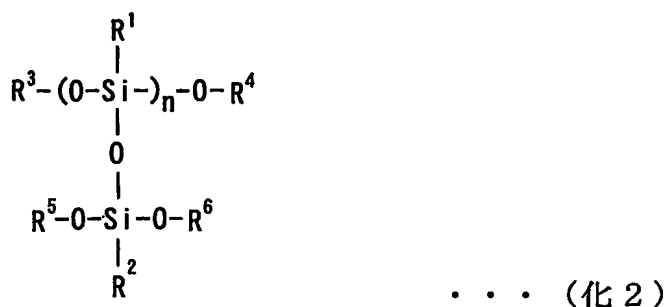
橋性フッ素変性シリコン樹脂である請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

8. 前記パーフロアルキル基含有の有機ケイ素化合物が、  
 5  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  及び  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  から選ばれる少なくとも一つの化合物である請求項 7 に記載の電子写真用キャリア。

9. 前記ポリオルガノシロキサンが、下記 (化 1) 及び (化 2) から選  
 10 ばれる少なくとも一つである請求項 7 に記載の電子写真用キャリア。



- (ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $m$  は平均重合度であり正の整数を示す。)  
 15



- (ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、炭素数 1～4 のアルキル基、フェニル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、nは平均重合度であり正の整数を示す。)

10. 前記フッ素変性シリコーン系樹脂が、ポリオルガノシロキサン1  
5 00重量部に対し、パーフロアルキル基含有の有機ケイ素化合物が3  
重量部以上20重量部以下の範囲で反応させて得られた架橋性フッ素変  
性シリコーン樹脂である請求項7に記載の電子写真用キャリア。

11. 前記アミノシランカップリング剤が、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)  
10 アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノ  
プロピルメチルジメトキシシラン及びオクタデシルメチル〔3-(トリ  
メトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロライドから選ばれる少な  
くとも一つである請求項1に記載の電子写真用キャリア。

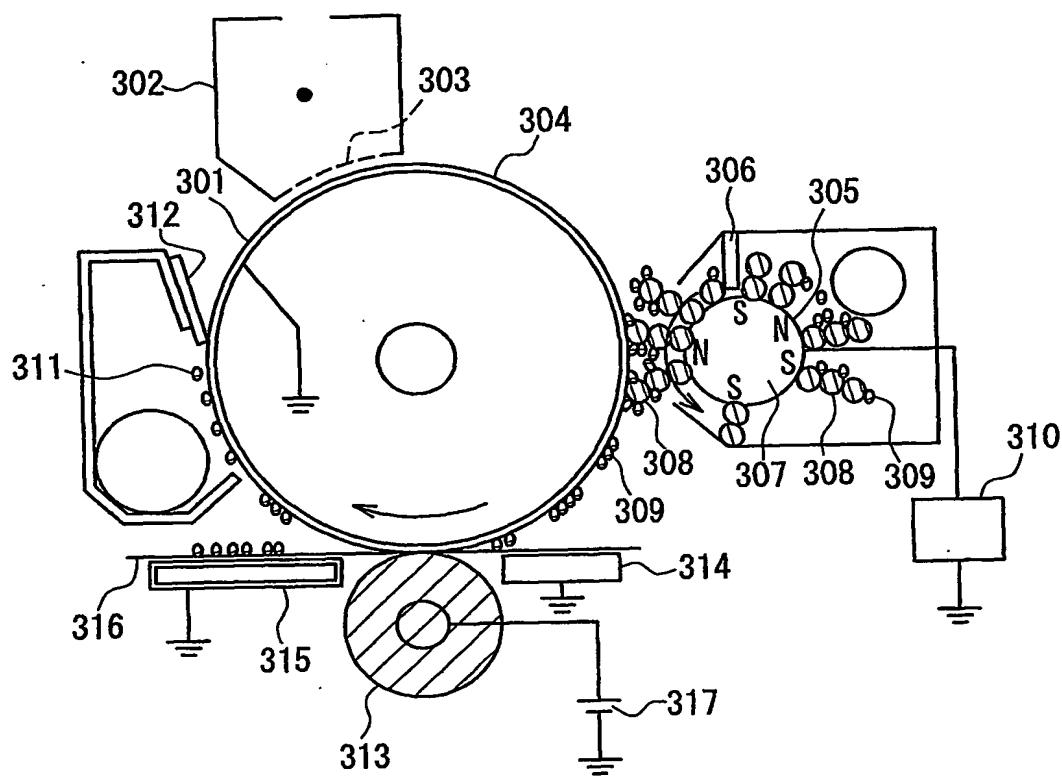


FIG. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> G03G9/113, G03G9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> G03G9/113, G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X E, Y	JP 2003-167390 A (Powdertech Co., Ltd.), 13 June, 2003 (13.06.03), Claims 3 to 4; Par. Nos. [0025] to [0026], [0028] to [0030], [0032], [0054] to [0056], [0065] to [0066], [0079], [0081] & EP 001293840 A1	1-4, 7-9 5-6, 11
Y	JP 2002-23429 A (Fujitsu Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims 3 to 5; Par. Nos. [0040], [0054] to [0056], [0072] to [0074], [0076] to [0078], [0082] & DE 10103723 A	1-2, 4-10
Y	JP 2002-278156 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claims 2 to 8; Par. Nos. [0049] to [0052], [0080] (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 January, 2003 (07.01.03)

Date of mailing of the international search report  
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/12463

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-278167 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claim 3; Par. Nos. [0033] to [0043], [0070] to [0073] (Family: none)	1-11
Y	JP 2002-268267 A (Ricoh Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Par. Nos. [0020] to [0021] (Family: none)	1-11
Y	JP 7-77839 A (Ricoh Co., Ltd.), 20 March, 1995 (20.03.95), Par. No. [0049]; manufacture examples (8) & (9) of carriers (Family: none)	1-11
Y	JP 6-337547 A (Ricoh Co., Ltd.), 06 December, 1994 (06.12.94), Par. No. [0042]; manufacture examples (8) & (9) of carriers (Family: none)	1-11
Y	JP 6-3856 A (Ricoh Co., Ltd.), 14 January, 1994 (14.01.94), Par. Nos. [0048] to [0049] & US 5314777 A1	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>1</sup> G03G 9/113  
G03G 9/08

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>1</sup> G03G 9/113  
G03G 9/08

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX EY	JP 2003-167390 A (パウダーテック株式会社) 2003.06.13, 請求項3~4, [0025]~[0026], [0028]~[0030], [0032], [0054]~[0056], [0065]~[0066], [0079], [0081] & EP 001293840 A1	1-4, 7-9 5-6, 11
Y	JP 2002-23429 A (富士通株式会社) 2002.01.23, 請求項3~5, [0040], [0054]~ [0056], [0072]~[0074], [0076]~[0078], [0082]	1-2, 4-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.01.03

国際調査報告の発送日 27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯貝香苗



2H

9607

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& DE 10103723 A	
Y	JP 2002-278156 A (株式会社リコー) 2002. 09. 27, 請求項2~8, [0049]~[0052], [0080] (ファミリー無し)	1-11
Y	JP 2002-278167 A (株式会社リコー) 2002. 09. 27, 請求項3, [0033]~[0043], [0 070]~[0073] (ファミリー無し)	1-11
Y	JP 2002-268267 A (株式会社リコー) 2002. 09. 18, [0020]~[0021] (ファミリー無し)	1-11
Y	JP 7-77839 A (株式会社リコー) 1995. 03. 20, [0049] キャリア製造例8及び9 (ファミリー無し)	1-11
Y	JP 6-337547 A (株式会社リコー) 1994. 12. 06, [0042] キャリア製造例8及び9 (ファミリー無し)	1-11
Y	JP 6-3856 A (株式会社リコー) 1994. 01. 14, [0048]~[0049] & US 5314777 A1	1-11